

Kekulé's Gießener Lehrer in Krystallographie und guter Freund, mit dem er damals fast jedes Jahr zusammenkam.

Kopp opferte in den sechziger Jahren noch seine Zeit und ungewöhnliche Arbeitskraft Liebigs Jahresbericht. Er war damals durch das Lesen der vielen neuen Abhandlungen übermäßig in Anspruch genommen. So wird es gekommen sein, daß Kekulé auf seine Fragen von Kopp nur Andeutungen über Loschmidts graphische Formeln erhielt. Denn Kopp hatte wohl nur die Einleitung von Loschmidts Schrift gelesen und einen oberflächlichen Blick auf die Tafeln geworfen. Wie sollte man sich sonst die inhaltslose Kürze des oben angeführten Kopp'schen Referates erklären. Dazu kommt, daß Kopp die organische Chemie fern lag, während er sein Hauptinteresse der physikalischen Chemie längst zugewendet hatte, und Loschmidts Name in der Wissenschaft noch ganz unbekannt war.

72. A. Hantzsch: Die Bedeutung der Absorptionsmethode für die Chemie der Terpene.

(Eingegangen am 3. Februar 1912.)

Die vorliegende kleine Mitteilung soll an einigen Beispielen zeigen, daß die bekanntlich äußerst schwer rein zu erhaltenden Terpene durch die Ultraviolett-Absorption auf ihre Reinheitsgrade am besten untersucht und auch als Individuen am schärfsten charakterisiert werden können, und daß die Absorptionsmethode danach insbesondere der Refraktionsmethode auf diesem Gebiete an Sicherheit und Einfachheit überlegen ist.

Die Untersuchungsobjekte: α -Pinen, *d*-, *l*- und *i*-Limonen, Dipenten, *l*- α -Phellandren, β -Phellandren, Sylvestren, Caryophyllen, *m*- und *p*-Cymol, *d*- und *l*-Campher, *d*- und *l*-Borneol sind mir sämtlich möglichst rein von der Schimmelschen Fabrik für ätherische Öle in liberalster Weise zur Verfügung gestellt worden; ich statue der Direktion hierfür meinen besten Dank ab.

Reinigung. Die Terpene wurden anfangs durch fraktionierte Destillation unter Atmosphärendruck gereinigt, da dies im Hinblick auf die von Auwers mit derartigen Präparaten bestimmten Refraktionen und Verbrennungswärmen zu genügen schien. Allein die Absorptionsmethode ließ alsbald erkennen, daß nicht ganz scharf siedende Terpene, und somit auch die von Auwers benutzten, nicht rein waren; denn die Ultraviolett-Spektren der einzelnen Fraktionen wichen, bisweilen schon bei recht geringen Siedepunktsdifferenzen, merklich von

einander ab — teilweise auch infolge von Oxydation an der Luft. Am besten fraktioniert man in einer Glasperlen-Kolonne im Claisen'schen Kolben im Kohlensäurestrom bei 10—15 mm aus einem Bade von Woodschem Metall.

Bei Destillation von 50—100 g Schimmelscher Präparate konnten so größere Mengen gewonnen werden, die innerhalb eines Zehntelgrades übergingen. Da die Siedepunkte auch dieser reinsten Terpene meist sehr nahe bei einander lagen und außerdem keine so guten Kriterien der Reinheit gaben, wie die Absorptionsspektren, brauchen sie als wenig charakteristisch nur in bestimmten Fällen angegeben zu werden.

Zur Herstellung der Lösungen, die stets mit optisch reinem Äthylalkohol bereitet wurden, wurden die frischen Destillate zur Vermeidung von Oxydation nicht abgewogen, sondern nach Bestimmung ihrer Dichte abpipettiert und dann sofort in die mit Alkohol bereits fast gefüllten Meßkolben eingeführt, nachdem die Luft vorher (auch in der Pipette) durch Kohlensäure verdrängt worden war. Nur die in Alkohol gelöste Luft brauchte nicht durch Einleiten von Kohlendioxyd entfernt zu werden, da die Absorption der gelösten Terpene sich hierdurch nicht veränderte.

Die Absorptionsspektren besonders empfindlicher Terpene, wie der Phellandrene, wurden sofort nach deren Destillation photographiert und die optische Konstanz der Lösungen während der Aufnahme festgestellt.

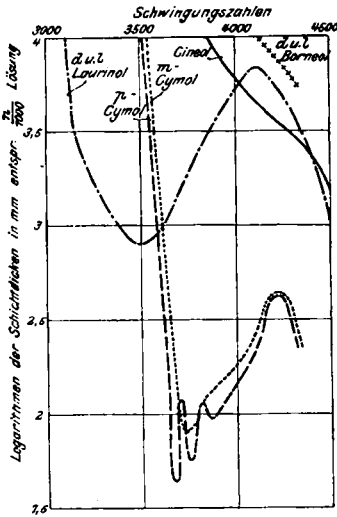
Auffällig und vorläufig unerklärlich ist es aber, daß alle untersuchten Lösungen von Terpenen und Camphern dem Gesetz von Beer nicht streng folgten, sondern daß die Absorption gleichmolekularer Lösungen mit steigender Verdünnung zwar nur wenig, aber doch außerhalb der Versuchsfehler zunahm. Oxydation als Ursache hierfür anzunehmen, ist ganz unwahrscheinlich, da das Phänomen auch bei den unempfindlichen Camphern beobachtet wurde.

Die Lösungen der im Vakuum fraktionierten Terpene zeigten nun zunächst, daß die Absorptionsmethode viel empfindlicher ist als die Refraktionsmethode; denn wenn die Kohlenwasserstoffe nicht ganz rein waren, unterschieden sich die nur um $1/10^{\circ}$ differierenden Vakuum-Fractionen oft schon merklich durch Form und Lage ihrer Absorptionskurven, und zwar meist in dem Sinne, daß die Absorption mit zunehmender Reinheit des Terpens abnahm.

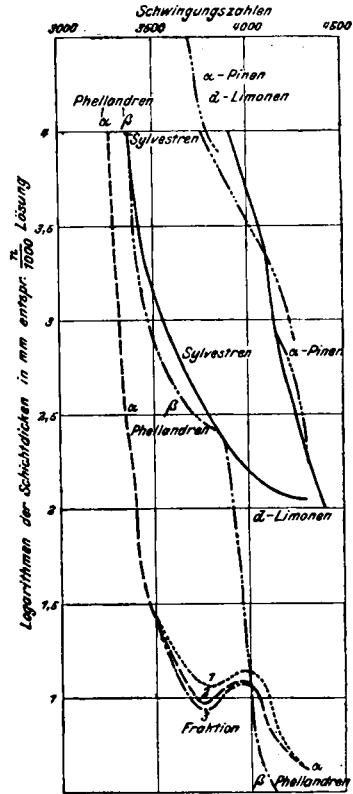
Begonnen werde auf Tafel I mit den sauerstoffhaltigen Verwandten der Terpene, da diese am leichtesten zu reinigen sind und zugleich am deutlichsten bestätigen, daß optische Antipoden identisch absorbieren. Letzteres zeigt sich an den *d*- und *l*-Laurinolen

und Borneolen. So ist das Aceton-ähnliche Band des *l*-Laurinols mit der bereits von Baly ermittelten Kurve des gewöhnlichen *d*-Camphers identisch. Die relativ starke Selektivabsorption des Laurinols verschwindet im isomeren Cineol durch Übergang des Carbonylsauerstoffs in einen Brückensauerstoff. Noch schwächer absorbieren die Borneole; dagegen die Benzol-Muttersubstanzen der Terpene, wie man sieht, viel stärker und ausgesprochen benzolähnlich, und zwar *p*-Cymol in höherem Grade als *m*-Cymol.

Tafel I.



Tafel II.



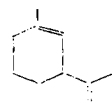
Auf Tafel II sind verschiedene typische, fast konstant siedende und absorbierende und daher fast reine Terpene aufgeführt. Zunächst α -Pinen, als optisch rein durch Identität von zwei aufeinander folgenden Fraktionen (38° bei 10 mm) erwiesen, aber auch dann in verschiedener Verdünnung etwas verschieden stark absorbierend. Die hierin zu Tage tretende Ungültigkeit von Beers Gesetz ist (und zwar nur in diesem Falle), durch die nicht aneinander schließenden drei Kurven der drei Verdünnungen von 0.1—0.001-n. dargestellt, also nicht wie in allen anderen Fällen ausgeglichen worden. Es folgt *d*-Limonen oder Carven aus Kümmelöl; hierauf Sylvestren, *l*- α -Phellandren aus Eucalyptusöl und β -Phel-

landren aus Wasserfenchelöl; ebenfalls optisch rein mit Ausnahme des α -Phellandrens, dessen drei Fraktionen geringe, aber fast belanglose Differenzen aufweisen.

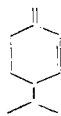
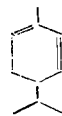
Wie man sieht, absorbieren diese Terpene meist recht verschieden stark. Ihre Kurven veranschaulichen, ähnlich nur noch deutlicher als die Molekularrefraktionen, daß in Übereinstimmung mit den Resultaten von Crymble, Stewart, Wright und Rea¹⁾ die Absorptionen mit zunehmender Nähe der Doppelbindungen wachsen. So ist die Absorption am schwächsten beim Pinen mit einer Brückenbindung und nur einer Doppelbindung, sowie beim Limonen mit größter Entfernung zweier Doppelbindungen; sie wird stärker, wenn diese Doppelbindungen näher an einander rücken (beim Sylvestren im Vergleich zu Limonen) und erreicht ihr Maximum, wenn die Bindungen konjugiert sind; wobei wieder die Konjunktion außerhalb des Ringes (beim β -Phellandren) weniger wirksam ist als die innerhalb des Ringes (beim α -Phellandren), entsprechend den folgenden in gleicher Reihenfolge zusammengestellten Formeln:

 α -Pinen

Limonen



Sylvestren

 β -Phellandren α -Phellandren

Endlich sei noch die größere Empfindlichkeit und Leistungsfähigkeit der Absorptionsmethode gegenüber der Refraktionsmethode an einigen bisher kaum rein erhaltenen Terpenen dargetan — nämlich an den optisch isomeren Limonenen und dem Dipenten. Tafel III gibt die auch für die bekannte »Dipentenfrage« bemerkenswerten Resultate ausführlich wieder.

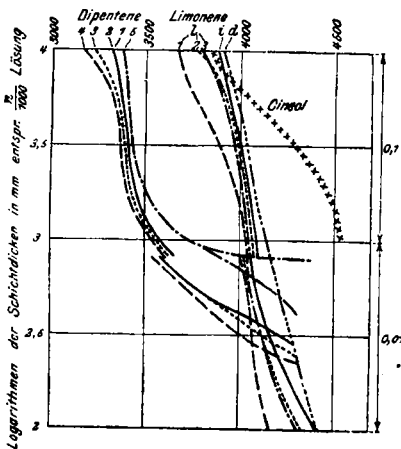
Von den verschiedenen optisch-aktiven Limonenen ist bekanntlich die *d*-Form am leichtesten rein (Sdp. 58.1° bei 10.8 mm) zu erhalten; sie wurde auch aus einem etwas stärker absorbierenden Präparat aus Kümmelöl unschwer durch Vakuumdestillation in drei auf einander folgenden, optisch identischen und somit reinen Fraktionen isoliert. Danach ist ein Limonen um so reiner, je schwächer es absorbiert. *l*-Limonen aus Pomeranzenöl, das bekanntlich sehr schwer zu reinigen ist, zeigte dementsprechend in drei verschiedenen Fraktionen (1. 57.8°; 2. 57.8°—58.0°; 3. 58.0°—58.2° bei 10.6 mm) eine verschiedene und stets stärkere Absorption, die sich indes der des *d*-Limonens mit zunehmender Reinigung immer mehr näherte. Die Absorption des natürlichen racemischen Limonens lag zwischen der seiner Komponenten; seine zuerst erhaltene, in der Tafel nicht ange-

¹⁾ Soc. 99, 1269 [1911].

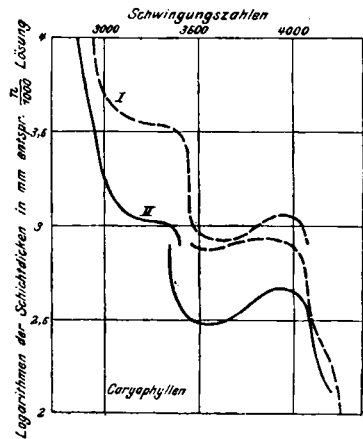
führte Kurve fiel anfangs mit der dritten Fraktion des *l*-Limonens fast zusammen, ließ sich aber durch weitere Vakuumdestillation der des *d*-Limonens noch mehr nähern. Die noch vorhandenen Differenzen rühren also von Spuren noch nicht beseitigter Verunreinigungen her, denn die verschieden drehenden Limonene müssen natürlich ebenso wie die betreffenden Campher und Borneole identisch absorbieren.

Dipenten, bekanntlich eines der am schwersten zu reinigenden Terpene, wie schon aus der Meinungsdifferenz zwischen Wallach und Semmler hervorgeht, zeigte dementsprechend noch größere Differenzen der Kurven. Ein aus Pinen durch Einwirkung von Salzsäure neben Bornylchlorid gewonnenes Dipenten absorbierte am stärksten. Die Kurve dieses unreinsten Präparates ist nicht aufgenommen worden. Schwächer absorbierten die daraus gewonnenen beiden ersten Vakuumfraktionen (1 und 2 vom Sdp. 60.5° bei 12.4 mm), während der darauf folgende Anteil (3 vom Sdp. 60.6° bei 12.4 mm) mit eben bemerkbarem Ansteigen des Siedepunkts bereits etwas stärker absorbierte. Diese Fraktionen lieferten nach der Destillation bei gewöhnlichem Druck die am stärksten absorbierende Partie (4), wodurch auch hier wieder die Zersetzung der Terpene unter diesen Bedingungen angezeigt wird. Als reinstes, am schwächsten absorbierendes Dipenten (5) erwies sich das aus dem Dihydrochlorid durch Anilin gewonnene Präparat.

Tafel III.



Tafel IV.



Über die Frage nach der Identität des reinen Dipentens mit Limonen geben die vorstehenden Versuche auch einige Auskunft. Mit der von Wallach begründeten Ansicht, daß Dipenten nur unreines

inaktives Limonen sei, stimmen die Resultate der Absorptionsmethode insofern überein, als sich die Kurven der Dipentene denen der Limonene mit zunehmender Reinheit näherten. Immerhin absorbieren alle Dipenten-Sorten noch erheblich stärker und abweichend, müssen also noch recht stark verunreinigt sein. Cineol und Cymol sind aber als Ursache dieser optischen Differenz sicher ausgeschlossen, da ersteres schwächer und auch letzteres weniger weit nach links als Limonen absorbiert. Die von Wallach¹⁾ in dem Dipenten aus Dihydrochlorid nachgewiesenen Isomeren müssen also zu den stärker absorbierenden Terpenen gehören; auch daß eines der Menthadiene in Betracht kommt, ist optisch möglich.

Schließlich wurde noch als Vertreter der Sesquiterpene das Caryophyllen aus Nelkenöl in zwei möglichst gut fraktionierten Proben von verschiedener Herkunft aufgenommen. Obgleich die zugehörigen Kurven die bereits bekannte mangelnde Reinheit²⁾ der Präparate zum Ausdruck bringen, so zeigen sie doch, daß dieses Sesquiterpen sich optisch komplizierter verhält als die anscheinend stets kontinuierlich absorbierenden Monoterpene.

Die systematische Bearbeitung der Terpenchemie mit Hilfe der Absorptionsmethode ist von mir nicht beabsichtigt; es sollte nur gezeigt werden, daß letztere gegenüber der Refraktionsmethode viele Vorzüge besitzt; vor allem den der größeren Einfachheit und Anschaulichkeit, aber auch den der größeren Empfindlichkeit.

Dies zeigt sich namentlich im Vergleich mit den umfangreichen Arbeiten von Auwers und seinen Mitarbeitern über die Molekularrefractionen der Terpene. Die Autoren haben ihr Versuchsmaterial meist nur durch Destillation unter gewöhnlichem Druck gereinigt und bisweilen sogar innerhalb 2—2.5° siedende Fraktionen untersucht, ohne die hierbei stattfindenden Veränderungen zu erwähnen oder zu berücksichtigen, welche sich durch die Absorptionsmethode nach Tafel III häufig schon bei Siededifferenzen von Zehntelgraden der Vakuumfraktionen deutlich zu erkennen geben. Infolgedessen sind also entweder die Molekularrefractionen von Auwers nicht genügend genau oder, was viel wahrscheinlicher ist, die Refraktionsmethode ist so viel unempfindlicher als die Absorptionsmethode, daß sie die von letzterer leicht nachweisbaren optischen Unterschiede nicht mehr erkennen läßt. Jedenfalls ist es aber zu beanstanden, daß Auwers

¹⁾ A. **374**, 216; 379, 184.

²⁾ Deussen. B. **42**, 376 [1909]; Semmler. B. **44**, 3657 [1911].

über diese Frage hinweggegangen ist und die sehr bekannte Zersetzlichkeit der Terpene nicht genügend berücksichtigt hat.

Die obigen Versuche sind schon vor einem Jahre von meinem damaligen Privatassistenten Hrn. Dr. Chr. Hansen ausgeführt worden; ich spreche demselben hierdurch meinen besten Dank aus.

78. A. Hantzsch: Absorptions- und Refraktionsmethode in Bezug auf den Acetessigester.

(Eingegangen am 3. Februar 1912.)

Vor kurzem hat Hr. Auwers¹⁾ die von mir mit der Absorptionsmethode gewonnenen Resultate betr. der Keto-Enol-Gleichgewichte des Acetessigesters²⁾ sehr abfällig kritisiert, meine gleichzeitig ausgeführten refraktometrischen Berechnungen als größtenteils fehlerhaft bezeichnet und mir deshalb (l. c. S. 3526) »ungenügende Bekanntschaft mit den Ergebnissen der Spektrochemie und Flüchtigkeit in der Anwendung ihrer Methode« vorwerfen zu dürfen geglaubt.

Diese Angriffe sind durchaus unberechtigt, wobei ich ganz davon absehen will, daß Auwers ein bereits zweimal³⁾ berichtigtes Versehen meines damaligen Mitarbeiters bei der Berechnung der erwähnten Gleichgewichte dazu benutzt, gewisse, durch die Berichtigung erledigte, also gar nicht mehr bestehende Differenzen zwischen den Resultaten der beiden optischen Methoden, z. B. betreffend des Enolgehalts in Methylalkohol- und Hexanlösung, ausführlich zu diskutieren. Wesentlich ist nur, daß meine nach Auwers »verblüffend wirkenden« Schlußfolgerungen über die geringere Genauigkeit der Refraktionsmethode vollkommen zu Recht bestehen. Denn es wird gezeigt werden:

Auwers' Behauptungen von meiner ungenügenden Bekanntschaft mit der Spektrochemie und meiner Flüchtigkeit in der Anwendung ihrer Methode sind nur auf eine im Wesen der Refraktionsmethode liegende Unsicherheit bei Berechnung der Molekularrefraktionen zurückzuführen. Meine Messungen sind sämtlich richtig; meine angeblich falschen Rechnungen und Resultate basieren aber auf einer rationelleren Grundlage und sind also tatsächlich richtiger als die von Auwers. Die mir gemachten Vorwürfe fallen daher auf ihren Autor zurück⁴⁾.

¹⁾ B. 44, 3525—3542 [1911].

²⁾ B. 43, 3049—3076 [1910].

³⁾ A. 380, 227 und B. 44, 1771 [1911].

⁴⁾ Diese Feststellung und damit das Erscheinen der vorliegenden Arbeit ist nur deshalb verzögert worden, weil der Tatbestand in allen Einzelheiten erst durch Korrespondenz mit Hrn. Dr. Hansen klargestellt werden mußte.